

Комп'ютерне моделювання хіміко-технологічних та біохімічних процесів і систем

степени. Однако в большинстве работ ([3; 4] и ряде других) полагают, что она пропорциональна концентрации NH_3 в степени 0,5. Это соответствует и собственному опыту авторов [5]. Уравнение скорости абсорбции диоксида углерода, учитывающее влияние концентрации аммиака в растворе, будет иметь вид:

$$r_k = k_{s,k} \sqrt{[\text{NH}_3]} (P_{\text{газ}} - p_a^* - p_v^* - p_k^*) \quad (2)$$

Для использования уравнений (1) и (2) в математической модели необходимы экспериментальные данные по коэффициентам k_T и $k_{s,k}$. Этих уравнений в сочетании с уравнениями покомпонентного материального и теплового баланса достаточно для формирования математической модели абсорбции газа дистилляции в адиабатическом абсорбере производства соды. Однако в других аппаратах необходимо применять другие кинетические уравнения. Например, в абсорбере со встроенными поверхностями охлаждения лимитирующей стадией процесса является отвод теплоты. Скорость абсорбции аммиака определяется скоростью охлаждения, то есть, уравнением теплопередачи. В колонне предварительной карбонизации (КЛПК), где процесс протекает при температуре 20-40 °С, необходимо учитывать ассоциацию CO_2 и водяных паров с аммиаком и абсорбцию продукта ассоциации. Анализ механизма абсорбции CO_2 в КЛПК [6] показывает, что скорость этого процесса пропорциональна концентрации аммиака в первой степени и, что особенно важно, с ростом парциального давления CO_2 степень его влияния на скорость абсорбции падает.

Аналогичные подходы использованы для разработки математических моделей и других аппаратов содового производства. Результаты вычислительных экспериментов с этими моделями используются для проектирования соответствующих аппаратов, а также для определения путей интенсификации процессов в них.

1. *Pinsent B. R. The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Ammonia* / B. R. W. Pinsent, L. Pearson, F.G.W. Roughton // Transactions of the Faraday society – London: England. Faraday Soc.–1956. – V.52. – P. 1594-1598.
2. *Крашенинников С.А. Технология соды* / Крашенинников С.А. – М.: Химия, 1988. – 304 с.
3. *Andrew S. P. S. A rapid method of absorption rates measurement and its application to CO_2 absorption to partially carbonated ammonia liquor* /S. P. S. Andrew // Chemistry and industry London. – 1954.–V. 41. – P. 279-286.
4. *Hatch T.F. Simultaneous Absorption of Carbon Dioxide and Ammonia in Water* / T.F. Hatch, R.I. Pigford // Ind. & Chem. Fundam. – 1962. – №3. – P. 209-214.
5. *Цейтлин М.А. Интенсификация абсорбционных процессов в содовом производстве* / М.А. Цейтлин, Д.А. Воронин // Хімічна промисловість України. – К., 1998. – № 3. – С. 110-112.
6. *Цейтлин М.А. Абсорбционная очистка газов в содовом производстве* / М.А. Цейтлин, В.Ф. Райко, Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, В.П. Шапоров – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005 – 144 с.

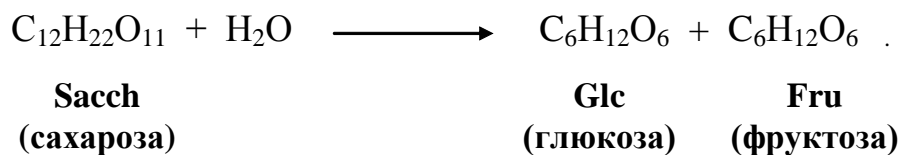
МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ САХАРОЗИ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Цендра О.М., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В.

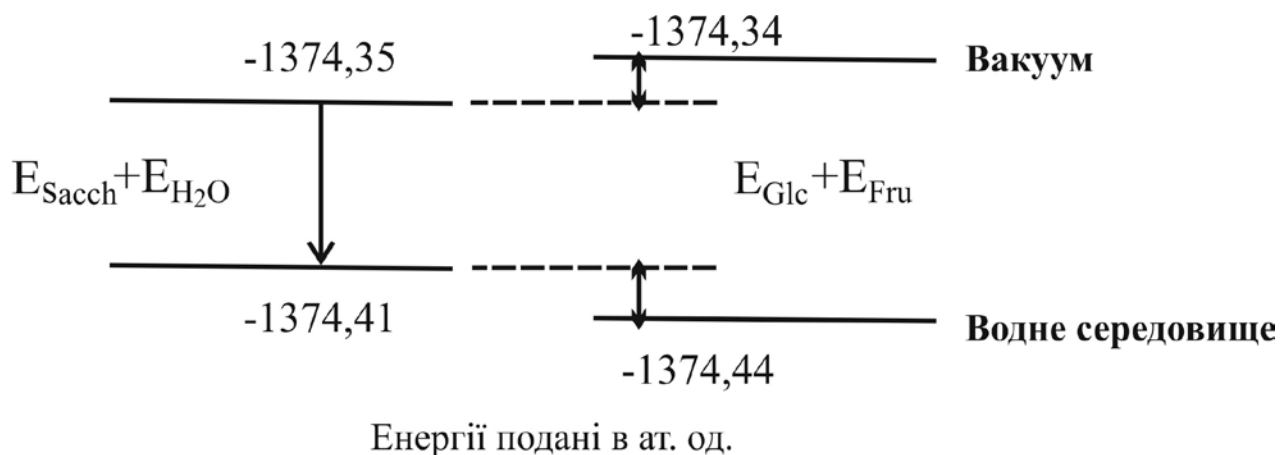
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, oksynka@ukr.net

Моделювання реакційної здатності, тобто особливостей хімічної взаємодії молекул, є досить складною і тривалою за часом, але цілком можливою для розв'язання задачею теоретичної, зокрема квантової хімії. Складність її вирішення многократно зростає при розгляді взаємодії молекул з поверхнею твердого тіла, один або декілька атомів якої бере участь в елементарному акті. В такому випадку доречно використовувати кластерну модель, яка передбачає розгляд локальних хімічних зв'язків між молекулою і поверхнею твердого тіла.

В даній доповіді подані результати моделювання реакції гідролізу сахарози (Sacch) під впливом поверхні кремнезему:



Всі розрахунки виконані методом функціонала густини з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP з базисним набором 6-31G**. Поверхня кремнезему представлена кластером адамантаноподібної структури (A), бруто-формула якого $(\text{SiO}_2)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.



Із схеми видно, що сума повних енергій реагентів даної реакції, одержана із розрахунків для вакууму, вища за відповідну суму для речовин, що вступали у реакцію. Однак, використання континуальної моделі самоузгодженого реакційного поля приводить до протилежного співвідношення між повними енергіями, що слугує доказом самодовільного перебігу гідролізу сахарози.

Попри наявність на поверхні кремнезему силанольних груп, які характеризуються слабокислотними властивостями, на потенціальній поверхні системи (A+Sacch) не виявлено точки, яка б відповідала перенесенню протона від групи $\equiv\text{SiO}-\text{H}$ до молекули Sacch. Це може бути пояснено значною енергією відриву протона від силанольної групи, яка відповідно до виконаних розрахунків складає 1129,3 кДж/моль (експериментальне значення 1400 ± 25 кДж/моль).

В низці теоретичних робіт показано, що у водній оболонці біля поверхні кремнезему, поряд з полімолекулярними адсорбційними комплексами, до складу яких входять індивідуальні молекули води, можливе існування іонізованих станів. В останніх присутніми є іон H_3O^+ та група $\equiv\text{SiO}^-$, що розділені декількома молекулами води (рис. 1). Характерною рисою таких іонізованих станів є те, що енергія відриву протона від молекул води, які розділяють заряджені центри, набагато нижча, ніж від ізольованої силанольної групи, і, відповідно до наших розрахунків, складає 975,8 кДж/моль).

Оптимізація просторової будови адсорбційного комплексу Sacch, побудованого за участі іонізованого стану гідратного асоціату, засвідчила про перенесення протона від силанольної групи поверхні кремнезему на молекулу сахарози і про подальше видовження глікозидного зв'язку аж до його розриву. Утворена таким чином молекула фруктози утримується біля поверхні кремнезему за допомогою водневого зв'язку (рис. 2).

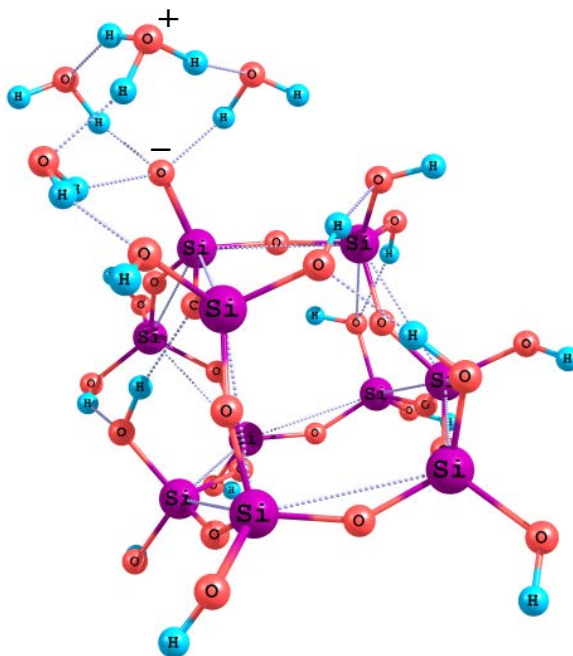


Рис. 1. Структура водного кластера навколо ізольованої силанольної групи у стані з просторово розділеними зарядами (іонізований стан).

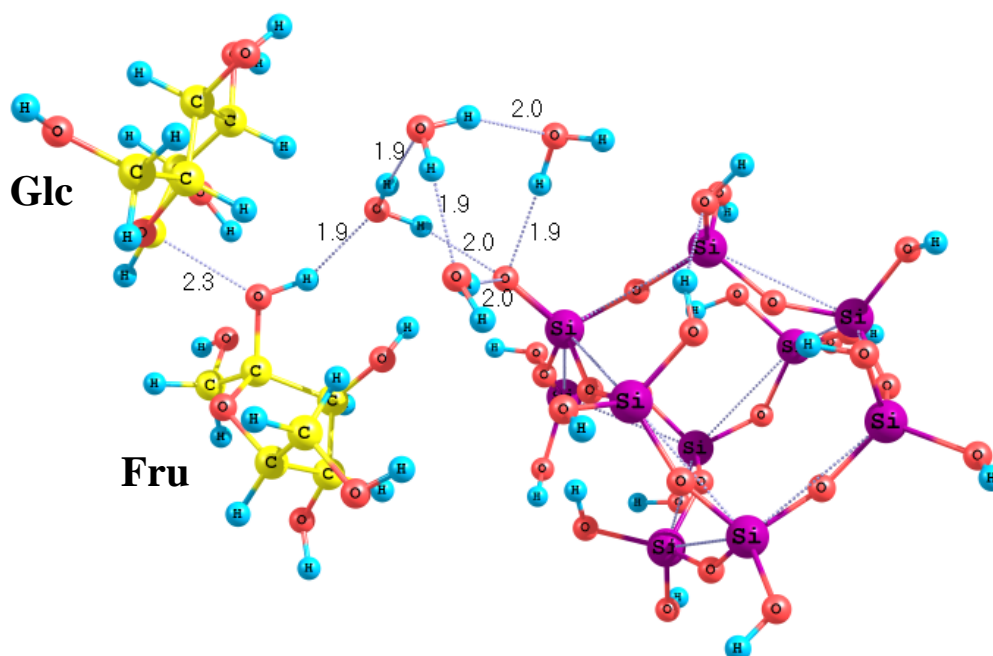


Рис. 2. Структура перехідного комплексу реакції гідролізу сахарози, що обумовлена переносом протона від іонізованого гідратного комплексу навколо силанольної групи.

Таким чином, застосування уявлення про іонізовані стани в гідратній оболонці поверхні кремнезему дозволяє не лише повніше описати низку фізико-хімічних процесів на поверхні твердого тіла, але і змодельовати ті явища, теоретичне відтворення яких неможливе в рамках звичайного розгляду, що передбачає наявність в гідратних комплексах суто індивідуальних молекул H_2O .